

URETHANE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2001146577
Publication date: 2001-05-29
Inventor: SHIGEMORI KAZUNORI; NAKAMURA NAOTOSHI; OTSUKI TSUKASA
Applicant: TOYO INK MFG CO LTD
Classification:
- **international:** C09J7/02; C08F299/06; C08G18/67; C09J175/14
- **european:**
Application number: JP19990330780 19991122
Priority number(s):

Abstract of JP2001146577

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a urethane resin pressure-sensitive adhesive which improves the defects of inferior handling characteristics and weakness in moisture of two-pack urethane resin pressure-sensitive adhesives.

SOLUTION: This urethane resin composition comprises (C) a urethane resin having an unsaturated double bond obtained by chain-extending (A) a urethane prepolymer obtained by reacting (a) a polyol with (b) a polyisocyanate in the presence of (c) a catalyst with (g) a compound obtained by the Michael addition reaction of (e) a polyamine with (f) a compound having at least one unsaturated double bond, and (d) a photopolymerization initiator.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-146577
(P2001-146577A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001. 5. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 0 4
C 0 8 F 299/06		C 0 8 F 299/06	4 J 0 2 7
C 0 8 G 18/67		C 0 8 G 18/67	4 J 0 3 4
C 0 9 J 175/14		C 0 9 J 175/14	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-330780

(22) 出願日 平成11年11月22日 (1999. 11. 22)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 重森 一範

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 中村 尚稔

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 大槻 司

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、2液型ウレタン樹脂粘着剤の作業性の悪さと湿気に弱いという欠点を改善するウレタン樹脂粘着剤を提供するものである。

【解決手段】不飽和二重結合を有するウレタン樹脂 (C) と光重合開始剤 (d) とを含むウレタン樹脂組成物であって、ウレタン樹脂 (C) が、ポリオール (a) とポリイソシアネート (b) とを触媒 (c) の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー (A) を、ポリアミン (e) と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物 (f) とをマイケル付加反応させた化合物 (g) で鎖延長してなることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】不飽和二重結合を有するウレタン樹脂(C)と光重合開始剤(d)とを含むウレタン樹脂組成物であって、ウレタン樹脂(C)が、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(A)を、ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)で鎖延長してなることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【請求項2】ウレタン樹脂(C'')と光重合開始剤(d)とを含むウレタン樹脂組成物であって、ウレタン樹脂(C'')が、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(A)を、ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C')を、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(h)を反応させてなることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【請求項3】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させウレタンプレポリマー(A)を合成する第1の工程、前記ウレタンプレポリマー(A)を、ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)で鎖延長して末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C')を合成する第2の工程、前記末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C')と、イソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(h)とを反応させてウレタン樹脂(C'')を合成する第3の工程、および前記ウレタン樹脂(C'')に、光重合開始剤(d)を配合する第4の工程を含むウレタン樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】請求項1または2記載のウレタン樹脂組成物を含む光硬化性粘着剤。

【請求項5】請求項1または2記載のウレタン樹脂組成物に光を照射することを特徴とする光硬化物の製造方法。

【請求項6】請求項3記載の光硬化性粘着剤を、基材上に塗布してなる光硬化性粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粘着性のテープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等々に使用されるウレタン樹脂粘着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】粘着剤は、構成原料で分類すると、アクリル樹脂系、ゴム系に大別されるが、何れも性能上の欠点がある。アクリル樹脂系粘着剤は粘着特性に優れてい

るが、一般産業用途では再剥離性が十分ではなく、医療用途では臭気や皮膚刺激性が問題である。ゴム系も低分子量物を含むと性能が確保できないため、可塑剤等の低分子量物の添加が不可欠であるが、長期間経過すると、この低分子量物がブリードし、著しい性能低下を起こす。

【0003】近年、性能制御が比較的容易なアクリル樹脂系粘着剤が主流になっているが、再剥離性、臭気、皮膚刺激性等の課題は依然として解決されていない。再剥離性に関しては、アクリル樹脂系粘着剤を被着体に貼付した後、数日間経過後、再度、被着体から剥がした時、粘着力上昇と被着体への糊残りは避けることができないのが実状である。

【0004】これに対し様々な改良がされており、有力な手だての一つが、粘着剤を粘着力100g/インチ幅以下の微粘着性にして、再剥離性を発現させることであるが、アクリル樹脂系粘着剤で粘着力の極めて小さい微粘着性を発現することは非常に難しく、保持力が不足したり、硬化剤の添加量で粘着力がバラツクことが多かった。窓ガラス等に粘着剤をコーティングしたシートを貼る場合、気泡がなくきれいに貼るためには、微粘着性能が不可欠であり、アクリル樹脂系粘着剤では困難であった。さらに、粘着力800~1500g/インチ幅の中粘着領域で再剥離性を有する粘着剤の開発が市場からは最も期待されているが、アクリル樹脂粘着剤では、糊残りが解消できず、再剥離性を有する中粘着領域の粘着剤は存在しなかった。また、アクリル樹脂系粘着剤では、臭気、皮膚刺激性等にも根本的な問題があり、アクリル樹脂を主成分にする限り、これらの性能を改善することは困難であった。

【0005】この解決手段として、ウレタン樹脂に粘着性を付与して、アクリル樹脂では得られない性能を引き出す研究が進められている。ウレタン樹脂の高凝集力を利用して粘着剤を作る試みは従来からあったが、ポリオールとジイソシアネートによるウレタン化反応だけで作成したウレタン樹脂系粘着剤では、その物性の範囲は微粘着領域であった。ウレタン系粘着剤の粘着力を上げるためには、硬化剤量を減らすという方法があったが、架橋構造の減少、凝集力不足のため、良好な再剥離性が発現せず、ウレタン系粘着剤で中粘着以上に粘着力を向上させることは難しかった。

【0006】さらに、ウレタン粘着剤は2液硬化型が一般的であり、その硬化機構としては、イソシアナト基と活性水素をもつ化合物の反応を利用したものが多かった。しかし、2液硬化型は1液硬化型と比較すると作業性が悪く、大気中の湿気や温度によって、硬化条件が変化するなどの欠点があった。とくに湿度の高いところでの作業では物性に影響が出てくることも少なくなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はアクリル樹脂系粘着剤の再剥離性の不足という欠点を改善し、従来のウレタン樹脂系粘着剤では達成できなかった中粘着力を有するウレタン樹脂粘着剤を提供するものである。

【0008】さらに、本発明は、2液硬化型のウレタン樹脂粘着剤の作業性の悪さ、大気中の湿度、温度によって影響を受けるという欠点を改善する紫外線硬化型のウレタン樹脂粘着剤を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】不飽和二重結合を有するウレタン樹脂と光重合開始剤とを含むウレタン樹脂組成物が、紫外線によって、硬化する硬化機構を使うことにより、作業性が良好で水に影響されないウレタン樹脂が得られることを見いだした。

【0010】すなわち、本発明は、不飽和二重結合を有するウレタン樹脂(C)と光重合開始剤(d)とを含むウレタン樹脂組成物であって、ウレタン樹脂(C)が、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(A)を、ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)で鎖延長してなることを特徴とするウレタン樹脂組成物に関する。

【0011】また、本発明は、ウレタン樹脂(C'')と光重合開始剤(d)とを含むウレタン樹脂組成物であって、ウレタン樹脂(C'')が、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(A)を、ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C')を、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(h)を反応させてなることを特徴とするウレタン樹脂組成物に関する。

【0012】また、本発明は、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてウレタンプレポリマー(A)を合成する第1の工程、前記ウレタンプレポリマー(A)を、ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)で鎖延長して末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C')を合成する第2の工程、前記末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C')と、イソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(h)とを反応させてウレタン樹脂(C'')を合成する第3の工程、および前記ウレタン樹脂(C'')に、光重合開始剤(d)を配合する第4の工程を含むウレタン樹脂組成物の製造方法に関する。

【0013】また、本発明は、上記ウレタン樹脂組成物を含む光硬化性粘着剤に関する。

【0014】また、本発明は、上記ウレタン樹脂組成物に光を照射することを特徴とする光硬化物の製造方法に関する。

【0015】また、本発明は、前期光硬化性粘着剤を、基材上に塗布してなる光硬化性粘着シートに関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に用いる光重合開始剤(d)としては、光励起によってビニル重合を開始できる機能を有する物質であれば、特に制限されるものではない。紫外線を照射してラジカルを発生する機構には、光開裂型と水素引き抜き型の2種類が挙げられる。光開裂型としては、ベンゾイン系、アセトフェノン系等のアセトフェノン構造を持つ物が挙げられる。水素引き抜き型としては、チオキサントン系、パーオキサイド系等のチオキサントン構造を持つ物が挙げられる。

【0017】アセトフェノン構造を持つ物としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン、4, 4-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインエーテル、エトキシアセトフェノン、アシロキシムエステル、塩素化アセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アシルホスフィンオキサイド等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンは樹脂との相溶性から特に好ましい。

【0018】チオキサントン構造を持つ物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、o-ベンズイル安息香酸メチル、ジベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノン、チオキサントン、イソブチルチオキサントン、ベンジル等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0019】本発明に用いるウレタンプレポリマー(A)は、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とのウレタン化反応により得られたものを用いる。

【0020】本発明に用いられるポリオール(a)としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールとジイソシアネートの反応物であるポリウレタンポリオール、多価アルコールのポリエーテル付加物等を用いる。

【0021】本発明に用いるポリエステルポリオールとしては、公知のポリエステルポリオールを用いることができる。酸成分としてテレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等が挙げられ、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサング

リコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘブタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、ポリオール成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。その他、ポリカプロラクトン、ポリ(β-メチル-γ-バレロラクトン)、ポリバレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等も挙げられる。ポリエステルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1, 000~5, 000で2官能以上のポリエステルポリオール、更に好ましくは分子量1, 500~3, 500の2官能以上のポリエステルポリオールを用いる。その使用量はウレタンプレポリマー(A)を構成するポリオール中の0~50モル%が好ましい。

【0022】本発明に用いるポリエーテルポリオールとしては、公知のポリエーテルポリオールを用いることができる。例えば、水、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールを開始剤として用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の官能基数が2以上のものを用いることができる。ポリエーテルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1, 000~5, 000で2官能以上のポリエーテルポリオール、更に好ましくは分子量が1, 500~4, 000の2官能以上のポリエーテルポリオールを用いる。その使用量はウレタンプレポリマー(A)を構成するポリオール中50~100モル%が好ましい。

【0023】本発明に用いるポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート(b)の反応物であるポリウレタンポリオールとしては、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート(b)のウレタン化反応物、ポリエーテルポリオールとポリイソシアネート(b)のウレタン化反応物、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールとポリイソシアネート(b)のウレタン化反応物が含まれる。本発明のポリウレタンポリオールは、両末端成分がポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールからなり、両末端は水酸基である。ここで使用されるポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールは先に記載の化合物である。ポリイソシアネート(b)は後に記載するポリイソシアネート(b)である。ポリウレタンポリオールの分子量は、低分子量から高分子量まで使

用可能であるが、好ましくは分子量が1, 000~5, 000で2官能以上のポリウレタンポリオール、更に好ましくは分子量が2, 000~4, 000の2官能以上のポリウレタンポリオールを用いる。

【0024】本発明に用いる多価アルコールのポリエーテル付加物とは、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールにポリエーテルポリオールを付加したものである。部分エステル化した多価アルコールとポリエーテルポリオールの付加物も利用できる。この場合、ポリエーテル部分はブロックポリマーであってもランダムポリマーであってもよい。ポリエーテルポリオールを付加した末端は水酸基であるが、部分的にアルキル基や芳香族炭化水素基で封鎖されていてもよい。

【0025】また、本発明では必要に応じて一部エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のグリコール類、エチレンジアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等の多価アミン類も併用することができる。

【0026】本発明に用いられるポリイソシアネート(b)としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0027】芳香族ポリイソシアネートとしては、1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トリレンジイソシアネート、2, 4, 6-トリレンジイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリレンジイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

【0028】脂肪族ポリイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0029】芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ω, ω'-ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、ω, ω'-ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、ω, ω'-ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシ

アネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0030】脂環族ポリイソシアネートとしては、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。

【0031】また一部上記ポリイソシアネート(b)のトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュウレット体、イソシアヌレート環を有する3量体等も併用することができる。前述の多価アルコールポリエーテル付加物とジイソシアネートの反応物もポリイソシアネート(b)として使用することができる。

【0032】本発明に用いられるポリイソシアネート(b)としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)等が好ましい。

【0033】本発明に用いられるポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)としては、公知のポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させたアミン化合物を使用することができる。ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させたポリアミン化合物を使用すると、ポリアミン(e)単独の場合と比較すると、鎖延長が穏やかな反応になり、制御が格段に容易になって好ましい。

【0034】本発明に用いる公知のポリアミン(e)としては、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4-ジアミン、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等のジアミンを挙げることができる。イソホロンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンは、反応の制御が容易で衛生性に優れていることから好ましい。

【0035】本発明に用いる少なくとも不飽和二重結合を有する化合物(f)としては、アミンとマイケル付加できる不飽和二重結合を含む官能基を2つ以上有する物質であれば特に制限されるものではない。その具体的な例としては、(メタ)アクリレートモノマー、ビニル基、エチニル基を有する化合物等が挙げられる。本発明に用いる(メタ)アクリレートモノマーとしては、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレートモノマーが挙げられる。更に好ましくは、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールアルキレート(メタ)アクリレート、Actilane 421 (AKCROS CHEMICAL)、Actilane 423 (AKCROS CHEMICAL)等の官能基数が2以上のものが挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0036】アクリレートモノマーとメタクリレートモノマーを比較すると、アクリレートモノマーの方がマイケル付加反応の効率がよく好ましい。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーを用いるとマイケル付加反応を促進し好ましい。ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の長鎖アルキル基を有する(メタ)アクリレートモノマーを用いると粘着力が向上し好ましく、マイケル付加反応後の生成物は、アミノ基の活性水素の平均1個が(メタ)アクリレートと反応したものである。

【0037】ポリアミン(e)と(メタ)アクリレートモノマーのマイケル付加反応は、ポリアミン(e)のアミノ基の活性水素1モルと(メタ)アクリレートモノマーの不飽和二重結合基1モルが反応し、常温、無触媒でも反応は進むが、窒素雰囲気下で加熱しながら60~100℃で反応させると適度な反応速度になり好ましい。ポリア

ミン(e)と(メタ)アクリレートは実質的に等モルで反応させることが好ましい。本発明に用いるビニル基またはエチニル基を有する化合物としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の脂肪酸ビニル化合物、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等の α -オレフィン化合物、酢酸アリル、アリルアルコール、アリルベンゼン、シアン化アリル等のアリル化合物、スチレン、シアン化ビニル、ビニルシクロヘキサン、ビニルメチルケトンなどのビニル化合物、アセチレン、エチニルベンゼン、エチニルトルエン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、ジアルキルエーテル、ジビニルベンゼン、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート等のエチニル化合物等が挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0038】ポリアミン(e)とビニル基またはエチニル基を有する化合物とのマイケル付加反応は、ポリアミン(e)のアミノ基の活性水素1モルとビニル基またはエチニル基1モルが反応する。ポリアミン(e)は電子吸引性の基を持つ化合物のビニル基またはエチニル基に容易にマイケル付加をするため、シアン化ビニルがビニル基またはエチニル基を有する化合物として好ましい。電子吸引性基を持たない化合物でも金属触媒の存在で反応が可能になる。触媒存在下で加熱しながら60~100℃で反応させると適度な反応速度になり好ましい。ポリアミン(e)とビニル基またはエチニル基を有する化合物は実質的に等モルで反応させることが好ましい。

【0039】本発明に用いる活性水素を有する化合物(h)としては、水酸基を有するモノアミン化合物が好ましく、2-アミノ-2-メチル-プロパノール、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール等が挙げられる。

【0040】鎖延長反応で作製したウレタン樹脂(C)は、末端がイソシアナト基であるウレタンプレポリマー(A)と、ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)とを配合してなるが、活性水素を有する化合物(h)は、ウレタン樹脂(C)末端の未反応で残るイソシアナト基と反応して樹脂の反応活性を安定化させる。活性水素を有する化合物(h)が、2-アミノ-2-メチル-プロパノールの場合、アミノ基と水酸基両方が、ウレタン樹脂(C)の末端イソシアナト基と反応可能であるが、アミノ基の反応性の方が高く、優先的にイソシアナト基と反応する。

【0041】本発明に用いられる触媒(c)としては公知の触媒を使用することができる。例えば3級アミン系

化合物、有機金属系化合物等が挙げられる。

【0042】3級アミン系化合物としてはトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、DBU等が挙げられる。

【0043】有機金属系化合物としては錫系化合物、非錫系化合物を挙げることができる。錫系化合物としてはジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ジプロマイド、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキサライド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキサライド、トリブチル錫エトキサライド、ジオクチル錫オキサライド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。

【0044】非錫系化合物としては、例えばジブチルタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライドなどのチタン系、オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛系、2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネートなどの鉄系、安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルトなどのコバルト系、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系、ナフテン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0045】本発明に用いられる触媒(c)としては、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、2-エチルヘキサン酸錫等が好ましく、場合によっては単独、もしくは併用することもできる。

【0046】本発明のウレタンプレポリマー(A)の合成等で使用される溶剤としては、公知のものを使用できる。例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン等が挙げられる。ポリウレタンウレア樹脂の溶解性、溶剤の沸点等の点から特に酢酸エチル、トルエンが好ましい。

【0047】本発明で用いる光照射装置としては、市販の照射装置が使える。光照射装置としては、紫外光、可視光、電子線等を照射するものが挙げられる。好ましくは紫外線照射型の照射装置である。

【0048】紫外線照射装置としては、市販の照射装置が使える。紫外線を放射する光源の原理としては、放電ランプ方式、フラッシュ方式、レーザー方式、無電極ランプ方式等が挙げられる。

【0049】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)を反応させてウレタンプレポリマー(A)をつくるウレタン化反応は、種々の方法が可能である。1)全量仕込みで反応する場合と、2)ポリオール(a)、触媒(c)をフラスコに仕込み、ポリイソシアネート(b)を滴下する方法に大別されるが、反応を精密に制御する場合は2)が好ましい。ウレタンプレポリマー

(A)を得る反応の温度は120℃以下が好ましい。更に好ましくは70～110℃である。120℃を越えると、アロハネート反応が進行し所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(A)が得られなくなる。また、反応速度の制御が困難になる。ウレタン化反応は、触媒(c)の存在下、70～110℃で2～20時間行うのが好ましい。

【0050】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)の配合比は、末端にイソシアネート基が残るように、ポリオール(a)の水酸基モル当量1に対してポリイソシアネート(b)のイソシアノ基モル当量が1より大きくなる必要がある。適切な配合比は、化合物の反応性、3価以上の化合物の存在比などで大きく左右される。

【0051】ウレタンプレポリマー(A)とポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)よりウレタン樹脂(C)を得る鎖延長反応は、1)ウレタンプレポリマー(A)溶液をフラスコに仕込み、ポリアミン(e)と不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)を滴下する方法、2)ポリアミン(e)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(f)とをマイケル付加反応させた化合物(g)溶液をフラスコに仕込み、ウレタンプレポリマー(A)溶液を滴下する方法に大別される。安定した反応になる方で合成を行うが、反応に問題がなければ、操作が容易な1)の方法が好ましい。本発明の鎖延長反応の温度は、100℃以下が好ましい。100℃を越えると、所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(A)が得られなくなる。更に好ましくは70℃以下である。70℃でも反応速度は大きく、制御できない場合は、50℃以下が更に好ましい。

【0052】活性水素を有する化合物(h)を加える場合は、鎖延長反応終了後、70℃以下で加熱する。70℃を越えると、所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(A)が得られなくなる。反応の終点は、イソシアネート%測定、IR測定によるイソシアネートピークの消失により判断する。

【0053】ウレタン樹脂(C)の重量平均分子量は、GPCによる標準ポリスチレン換算分子量で1万以上が好ましい。更に好ましくは、3万以上である。重量平均分子量1万未満になると、粘着特性、特に保持力の低下が著しく、好ましくない。

【0054】本発明に関わるウレタン樹脂粘着剤には、必要に応じて、他の樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂を併用することもできる。また、用途に応じて、粘着付与剤、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等の添加剤を配合しても良い。

【0055】以下に合成例を示す。

【0056】合成例1

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコに、Actilane 423 (AKCROS chemical) 106 g、エチルアクリレート 36 g、トルエン 141 g を仕込みイソホロンジアミン 60 g を室温で滴下した。滴下終了後、50℃で1時間反応させた後、トルエン 60 g を加えたものを化合物(1)とした。

【0057】合成例2

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコに、Actilane 421 (AKCROS chemical) 106 g、エチルアクリレート 36 g、トルエン 141 g を仕込みイソホロンジアミン 60 g を室温で滴下した。滴下終了後、50℃で1時間反応させた後、トルエン 60 g を加えたものを化合物(2)とした。

【0058】合成例3

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン 300 g、トルエン 300 g を仕込み、2-ヒドロキシエチルアクリレート 184 g、エチルアクリレート 176 g を室温で滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン 360 g を加えたものを化合物(3)とする。

【0059】合成例4

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオール PPE-2000 (2官能ポリエーテルポリオール、OH価 56、三洋化成工業株式会社製) 257 g、イソホロンジイソシアネート (ヒュルスジャパン株式会社製) 43 g、トルエン 75 g、触媒(c)としてジブチル錫ジラウレート 0.05 g を仕込み、100℃まで徐々に昇温し2時間反応を行った。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル 160 g を加えた後、化合物(1) 20 g を1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール (長瀬産業株式会社製) 20 g を加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分 50%、粘度 2500 cps、数平均分子量 MN 20,000、重量平均分子量 MW 60,000 であった。

【0060】合成例5

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオール PPE-2000 (2官能ポリエーテルポリオール、OH価 56、三洋化成工業株式会社製) 257 g、イソホロンジイソシアネート (ヒュルスジャパン株式会社製) 43 g、トルエン 75 g、触媒(c)としてジブチル錫ジラウレート 0.05 g を仕込み、100℃まで徐々に昇温し2時間反応を行った。滴定でイソシアネート基残量を確認

認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル160gを加えた後、化合物(2)25gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチル-プロパノール(長瀬産業株式会社製)20gを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度2500cps、数平均分子量MN22,000、重量平均分子量MW70,000であった。

【0061】合成例6

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製)257g、ヘキサメチレンジイソシアネート32g、トルエン75g、触媒(c)としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温し2時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル160gを加えた後、化合物(1)25gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチル-プロパノール(長瀬産業株式会社製)20gを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度2500cps、数平均分子量MN22,000、重量平均分子量MW68,000であった。

【0062】合成例7

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールP-2010(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、クラレ株式会社製)254g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)43g、トルエン75g、触媒(c)としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温し2時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル160gを加えた後、化合物(1)20gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチル-プロパノール(長瀬産業株式会社製)20gを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度2500cps、数平均分子量MN18,000、重量平均分子量MW60,000であった。

【0063】合成例8

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製)257g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)43g、トルエン75g、触媒(c)としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温し2時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル160gを加えた後、化合物(1)20gを1時間で滴下し反応を終

了した。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度2400cps、数平均分子量MN19,000、重量平均分子量MW58,000であった。

【0064】

【実施例】実施例1

合成例4で合成したウレタン樹脂溶液100gに対して光重合開始剤(d)を1gを配合し、さらに酸化防止剤(i)を0.5g、紫外線吸収剤(j)を0.5g、光安定剤(k)を0.5gを配合し、下記の方法で、粘着力、保持力、ボールタック、再剥離性の試験をした。光重合開始剤(d)は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Ciba Geigy)を用いた。酸化防止剤(i)は、IRGANOX L 135(チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社)を用いた。紫外線吸収剤(j)はTINUVIN 571(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社)を用いた。光安定剤(k)はTINUVIN 765(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社)を用いた。

【0065】試験方法は次の通りである。

<塗工方法>上記ウレタン樹脂溶液を剥離紙にアプリケーションで乾燥塗膜25μmになるように塗工し、100℃-2分乾燥し、塗工物を作成した。

<粘着力>剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25μm)に転写し、ベルトコンベア式の紫外線照射装置(USHIO)を使用して120W/cmの紫外線を照射して硬化させた後、厚さ0.4mmのステンレス板(SUS304)に23℃-65%RHにて貼着し、JISに準じてロール圧着し20分後、ショッパー型剥離試験器にて剥離強度(180度ピール、引っ張り速度300mm/分;単位g/25mm幅)を測定した。

<保持力>剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25μm)に転写し、ベルトコンベア式の紫外線照射装置(USHIO)を使用して120W/cmの紫外線を照射して硬化させた後、厚さ0.4mmのステンレス板(SUS304)に、貼合わせ面積25mm×25mmとして貼合わせ、JISに準じてロール圧着し、40℃に20分間放置後に1kgの荷重をかけ、落下するまでの秒数または60分後のずれを測定した。

<ボールタック>剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25μm)に転写し、ベルトコンベア式の紫外線照射装置(USHIO)を使用して120W/cmの紫外線を照射して硬化させた後、J. Dow式ローリングボール法にて23℃-65%RHの条件下で測定した。

<再剥離性>剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25μm)、または、紙(膜厚30μm)に転写し、ペ

ルトコンペアー式の紫外線照射装置 (USHIO) を使用して 120W/cm の紫外線を照射して硬化させた後、ステンレス板 (SUS304)、ガラス板に貼着した後、40℃-80%RH の条件下に放置し、23℃-65%RH に冷却した後、剥離し、糊残り性を目視で評価した。剥離後、

被着体への糊移行の全くないもの ○

ごくわずかにあるもの ○

部分的にあるもの △

完全に移行しているもの ×

として評価した。

<造膜性>塗工後、ベルトコンペアー式の紫外線照射装置 (USHIO) を使用して 120W/cm の紫外線を照射した樹脂の造膜の程度を手で触って評価した。

完全に膜を形成しているもの。 ○

完全ではないが膜を形成しているもの。 △

膜を形成していないもの。 ×

実施例 2~5

実施例 1 の合成例 4 で合成したウレタン樹脂溶液に替えて、合成例 5~8 で合成したウレタン樹脂溶液を使用し、他は実施例 1 と同様に操作したものを実施例 2~5 とした。

比較例 1

合成例 4 で合成したウレタン樹脂溶液 100g に対して酸化防止剤 (i) を 0.5g、紫外線吸収剤 (j) を 0.5g、光安定剤 (k) を 0.5g を配合し、下記の方法で、粘着力、保持力、ボールタック、再剥離性の試験をした。酸化防止剤 (i) は、IRGANOX L 135 (チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社) を用いた。紫外線吸収剤 (j) は TINUVIN 571 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社) を用いた。光安定剤 (k) は TINUVIN 765 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社) を用いた。

比較例 2~4

比較例 1 の合成例 4 で合成したウレタン樹脂溶液に替えて、合成例 5~7 で合成したウレタン樹脂溶液を使用し、他は比較例 1 と同様に操作したものを比較例 2~4 とした。

【0066】表 1 に、実施例 1~5、比較例 1~4 のウレタン樹脂粘着剤組成、粘着力、保持力、ボールタック及び再剥離性、造膜性試験結果を示す。

【0067】

【表 1】

表 1

	主剤樹脂 合成例	基材	粘着力 g/25mm 幅	保持力 mm	ボール タック No.	再剥離性		造膜性
						SUS	ガラス	
実施例 1	合成例 4	PET	900	NC	7	○	○	○
実施例 2	合成例 5	PET	800	NC	7	○	○	○
実施例 3	合成例 6	PET	700	NC	7	○	○	○
実施例 4	合成例 7	PET	1400	NC	8	○	○	○
実施例 5	合成例 8	PET	700	NC	8	○	○	○
比較例 1	合成例 4	PET	1000	NC	7	×	×	×
比較例 2	合成例 5	PET	1400	NC	8	×	×	×
比較例 3	合成例 6	PET	1000	NC	7	×	×	×
比較例 4	合成例 7	PET	1400	NC	8	×	×	×

基材

PET: ポリエチレンテレフタレートフィルム 膜厚 25 μm

保持力

NC: ズレが 1mm 以下

SD: 1000 秒以内に落下

【0068】

【発明の効果】不飽和二重結合を有するウレタン樹脂と光重合開始剤とを含むウレタン樹脂組成物に、紫外線に

よって硬化する硬化機構を導入することにより、作業性が良好で水に影響されないウレタン樹脂組成物が得られるようになった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J004 AA01 AA14 AA17 AB07 CA02
CA06 CB02 CC02 EA05 FA01
4J027 AG03 AG04 AG12 AG23 AG24
AG27 AG32 AG34 BA01 CB10
CC04 CC05 CC06 CD09
4J034 BA03 CA11 CA15 CB03 CC03
CC12 CC15 CC22 CC28 CC34
CC52 CC53 CC61 CC62 CD04
CD06 DA01 DB05 DC02 DF01
DF11 DF12 DF16 DF17 DG03
DG04 DG05 DG06 DG08 HA01
HA02 HA07 HA08 HA11 HC03
HC12 HC16 HC22 HC46 HC52
HC61 HC64 HC67 JA02 JA12
JA21 JA42 KA01 KB01 KC16
KC17 KC18 KE02 LA23 QA05
QC05 RA08
4J040 EF111 EF131 EF291 EF301
EF351 FA291 JA09 JB08
KA13 LA06 NA02 NA05 PA23
PA32 QA01 QA02